

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-068172

(43)Date of publication of application : 09.03.1999

(51)Int.Cl.

H01L 35/14

H01L 35/32

(21)Application number : 09-216780

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD
NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.1997

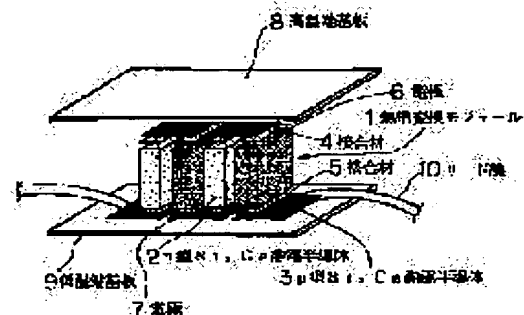
(72)Inventor : MIYOSHI MAKOTO
IMANISHI YUICHIRO
KUSHIBIKI KEIKO
SHINOHARA KAZUHIKO
KOBAYASHI MASAKAZU
FURUYA KENJI

(54) JUNCTION OF GROUP SILICON AND GERMANIUM-BASED MATERIAL, THERMOELECTRIC CONVERTER MODULE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a thermoelectric converter module which has a hot junction of high heat resistance and high thermal shock resistance and can be used in a temperature range of high thermoelectric conversion efficiency and has little power loss at the junction.

SOLUTION: A thermoelectric converter module 1 having junctions wherein a p-type thermoelectric semiconductor 3, electrodes 6 and 7, and an n-type thermoelectric semiconductor 2 are electrically joined is manufactured by this method. Thereon, the junctions are formed using junction materials 4 and 5 of Ag or junction materials 4 and 5 wherein Ag content is over 85 weight% and the remainder consists of more than one element selected between Mn, Cr, V, and Ti in the junctions of the p-type thermoelectric semiconductor 3, the n-type thermoelectric semiconductor 2, and the electrodes 6 and 7 of which major constituents are Si-Ge.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-68172

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月9日

(51) Int. Cl. ⁶

H01L 35/14
35/32

識別記号

F I

H01L 35/14
35/32

A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願平9-216780

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月11日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 三好実人

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 今西雄一郎

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小塩 豊

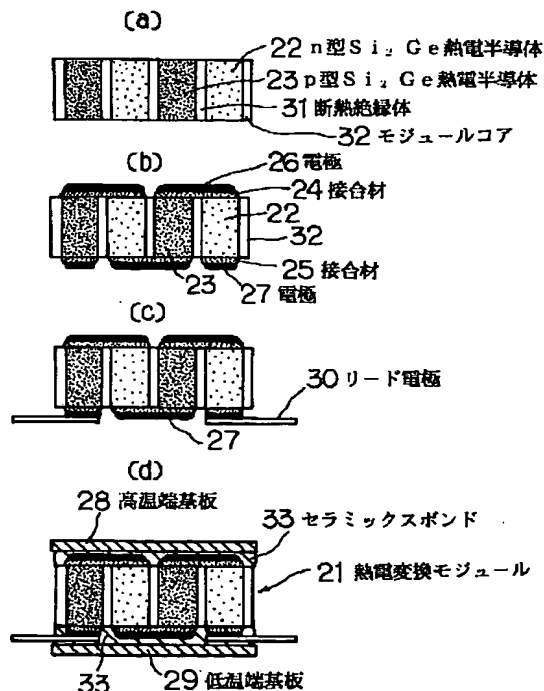
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン-ゲルマニウム系材料の接合方法および熱電変換モジュールの製造方法ならびに熱電変換モジュール

(57) 【要約】

【課題】 高温端接合部の耐熱性、耐熱衝撃性に優れ、熱電変換効率が良い温度範囲で使用でき、接合部での発電損失が少ない熱電変換モジュールを製造する。

【解決手段】 p型熱電半導体3と電極6、7とn型熱電半導体2が電気的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュール1を製造するに際して、シリコン-ゲルマニウムが主成分であるp型熱電半導体3およびn型熱電半導体2と電極6、7の接合に、Agからなる接合材4、5あるいはAg含有量が85重量%以上で残部がMn、Cr、V、Tiのうちから選ばれる1種類以上の元素からなる接合材4、5を使用して接合部を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン-ゲルマニウム系材料の同種接合あるいはシリコン-ゲルマニウム系材料と金属材料の異種接合に際して、A g 含有率が 8 5 重量%以上の接合材を使用することを特徴とするシリコン-ゲルマニウム系材料の接合方法。

【請求項 2】 シリコン-ゲルマニウム系材料の同種接合あるいはシリコン-ゲルマニウム系材料と金属材料の異種接合に際して、A g 含有量が 8 5 重量%以上で残部が M n, C r, V, T i のうちから選ばれる 1 種類以上の元素からなる接合材を使用することを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン-ゲルマニウム系材料の接合方法。

【請求項 3】 p 型熱電半導体と電極と n 型熱電半導体が電氣的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールを製造するに際して、シリコン-ゲルマニウムが主成分である p 型熱電半導体および／または n 型熱電半導体と電極の接合に、A g からなる接合材あるいは A g 含有量が 8 5 重量%以上で残部が M n, C r, V, T i のうちから選ばれる 1 種類以上の元素からなる接合材を使用することを特徴とする熱電変換モジュールの製造方法。

【請求項 4】 p 型熱電半導体と電極と n 型熱電半導体が電氣的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールを製造するに際して、シリコン-ゲルマニウムが主成分である p 型熱電半導体および／または n 型熱電半導体の接合面上に、A g からなる接合材あるいは A g 含有量が 8 5 重量%以上で残部が M n, C r, V, T i のうちから選ばれる 1 種類以上の元素からなる接合材を設置する工程と、接合材上に電極厚膜を形成する工程を経ることを特徴とする請求項 3 に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

【請求項 5】 p 型熱電半導体と n 型熱電半導体が直接電氣的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールを製造するに際して、シリコン-ゲルマニウムが主成分である p 型熱電半導体と n 型熱電半導体の接合に、A g からなる接合材あるいは A g 含有量が 8 5 重量%以上で残部が M n, C r, V, T i のうちから選ばれる 1 種類以上の元素からなる接合材を使用することを特徴とする熱電変換モジュールの製造方法。

【請求項 6】 p 型熱電半導体と電極と n 型熱電半導体が電氣的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールにおいて、シリコン-ゲルマニウムが主成分である p 型熱電半導体と電極の間、および／または電極とシリコン-ゲルマニウムが主成分である n 型熱電半導体の間に、A g からなる接合層あるいは A g と M n, C r, V, T i のうちから選ばれる 1 種類以上の元素を含有する接合層が形成されていることを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項 7】 p 型熱電半導体と n 型熱電半導体が直接電氣的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールに

において、シリコン-ゲルマニウムが主成分である p 型熱電半導体と n 型熱電半導体の間に、A g からなる接合層あるいは A g と M n, C r, V, T i のうちから選ばれる 1 種類以上の元素を含有する接合層が形成されていることを特徴とする熱電変換モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコン-ゲルマニウム系材料同士の同種接合あるいはシリコン-ゲルマニウム系材料と金属材料の異種接合に際して採用するのに好適なシリコン-ゲルマニウム系材料の接合方法に関し、また、熱源から熱起電力を取り出す熱電変換モジュールにおいて、p 型熱電半導体と n 型熱電半導体の接合部の構成をより一層改善したものとするのに好適な熱電変換モジュールの製造方法およびこれにより製造された熱電変換モジュールに関するものである。

【0 0 0 2】

【発明が解決しようとする課題】一般的に、セラミック材料と金属材料の異種接合方法の中で、S i₃N₄ 焼結体については、活性金属である T i を含有するろう材により高強度の接合層が形成できることが知られている。具体的には、C u-T i ろうでろう付けする方法や、T i-Z r-C u ろう、A g-C u-T i ろうでろう付けする方法である。この場合、ろう材中の T i は S i₃N₄ との界面に偏析し、S i₃N₄ のうちの N と反応して、高強度な界面層として T i N 層が形成されるため、良好な接合層が形成できるとされている。

【0 0 0 3】また、S i C 焼結体については、同様の C u-T i ろうや A g-C u-T i ろうによるろう付けにおいて、高強度な界面層として T i C 層が形成された場合は良好な接合層が形成できることが知られている。

【0 0 0 4】しかしながら、シリコン-ゲルマニウム系材料に関しては、異種接合技術や界面反応機構などについて開示されている例は非常に少ないのが現状である。

【0 0 0 5】一方、シリコン-ゲルマニウム系材料は熱電変換素子用半導体として期待されている。熱電変換とは、p 型の熱電半導体と n 型の熱電半導体が電氣的に接合した接合部を持つ熱電変換素子対において、接合部を高温にし、かつ熱電半導体の他方を低温にすると、温度差に応じた熱起電力が発生する現象であり、これをゼーベック効果と称している。

【0 0 0 6】また、この熱電変換には、上記熱電変換素子対において、一方の熱電半導体から他方の熱電半導体に電流を流すと、一方の接合部では熱を吸収し、他方では熱を発生する現象もあり、これをペルチェ効果と称している。

【0 0 0 7】さらに、この熱電変換には、p 型の熱電半導体または n 型の熱電半導体の一方を高温にしかつ他方を低温にして温度勾配に沿って電流を流すと、電流の方向によって半導体の内部で熱の吸収または発生を生じる

現象も含まれ、これをトムソン効果と称している。

【0008】このような効果を利用した熱電変換装置は、振動、騒音、摩擦等を生じる可動部分が全くなく、構造が簡単で信頼性が高く、高寿命で保守が容易であるという特徴をもった簡略化されたエネルギー直接変換装置となりうるものである。そして、この熱電変換装置の熱電変換機能部分は、p型とn型の熱電半導体が電氣的に接合した構成の熱電変換素子対を1対以上そなえた熱電変換モジュールからなり、素子对接合部はp型およびn型の熱電半導体同士が直接電氣的に接合した構成、あるいは、p型熱電半導体と電極とn型熱電半導体とが電氣的に（すなわち、間接的に）接合した構成をとるのが普通である。

【0009】熱電変換モジュールには、両端の温度差に依存して発電する熱電発電モジュールと、両端に印加した電圧に依存して一端を冷却する熱電冷却モジュールがある。一般的に、熱電発電モジュールは、熱電冷却モジュールに比べて、熱電変換素子対の高温端側の温度が高くなる。特に、自動車排気熱や燃焼熱を熱源とする排熱利用した熱電発電装置に使用するときには、高温端は800℃程度にまで上昇する場合がある。

【0010】そのため、高温端側の接合部分においては、高温に起因する破壊や剥離、発電出力の低下などの問題が発生する。そして、これらの問題を解決するためのシリコン-ゲルマニウム系材料の接合方法や接合部の構造に関して開示されているいくつかの従来例がある。

【0011】(1) 例えば、p型およびn型のシリコン-ゲルマニウム系半導体の両原料粉末を1つの成型型内に左右に分けて詰め、一体で成形・焼結することにより、直接接合する方法がある（持丸敏昭，新素材 4月号 p42 (1995)）。

【0012】この方法では、p型熱電半導体とn型熱電半導体とが直接接合した構成であって、電極層および接合層を介しない構成であるため、接合部の耐熱性は満足できるものであるという特徴がある。

【0013】(2) 一方、p型およびn型のシリコン-ゲルマニウム系半導体をそれぞれ電極材である高ドーブSi板と拡散接合する方法がある（G. Fly, Proc. 16th IECEC, II, 307-12 (1981)）。この場合の拡散接合は、母材の融点以下の温度で加圧し、接合面間の原子の拡散を利用して接合する方法で、拡散を促進するためにインサート金属を挟んで接合する手法がある。

【0014】具体的には、熱電半導体であるPあるいはBをドーブしたSi₂Ge₈-5mol%GaPとインサート金属に相当するSi₂Ge₈合金3μmをコーティングしたBドーブSi電極材を拡散接合する方法が示されている。そして、各材料を積層し、温度約1250℃、圧力約140MPaの接合条件で接合でき、接合形成に伴ってSi₂Ge₈合金層は速やかに、熱電半導体

層と電極層に拡散すると報告されている。接合後は光学顕微鏡視野で明確な接合層が形成されていない構成となるので、熱電半導体と電極との接合部の耐熱性は高いという特徴がある。

【0015】(3) 他方、別の熱電半導体を用いた素子对接合部の構成および製造方法として、低温域で使用するビスマス-テルル系や鉛-テルル系熱電半導体に対して、熱電半導体と電極をろう付け接合あるいは半田付け接合する接合方法が開示されている。このうち、ろう付け接合は、母材間に熔融金属（ろう）を添加し、母材とのぬれおよび流れを利用して接合する方法であり、半田付け接合は、ろう付け接合の一種である。この場合、ろう付け工程時に、ろう材と母材である半導体が過剰に反応しないことが重要で、ビスマス-テルル系や鉛-テルル系熱電半導体に対しては、熱電半導体とろう材との過剰反応を抑制するために拡散バリア層を形成する具体的な接合端の層構成やろう付け方法が提案されている。例えば、拡散バリア層としてNiやAu層を熱電半導体層と電極層との間に介在させた層構成とする方法や、メッキ法などのCVD法や蒸着法やスパッタリング法などのPVD法による製造方法がある（特開平5-41543号，特開平5-55638号等）。このようなろう付け接合あるいは半田付け接合による方法は、大量生産に適するメリットがあるという特徴がある。

【0016】(4) さらに、鉄シリサイド系熱電半導体に対しては、Ti系活性金属ろう材でろう付け接合された構成の熱電変換素子対を提案しているものがある（特開平6-97512号）。具体的には、鉄シリサイド系熱電半導体をCu電極にNi-Cu/Ti/Ni-Cu三層複合ろう材を使用して900℃でろう付けするものである。

【0017】(1) しかしながら、上記(1)の従来技術では、p型およびn型熱電半導体の両原料粉末を1つの成型型において左右に分けて詰め、接合部のみが混合するが他は混合しないように詰めるので、この工程は極めて煩雑である。また、接合部近傍にp、n両方の不純物が混在するため、モビリティが低下して、電気伝導度が低下する場合があるなど、接合部の特性が成型型ごとに安定しないという問題がある。

【0018】また、この製造方法では、熱電変換素子対を一つづつ加圧成形あるいはホットプレス焼結する必要があるため、数対の熱電変換素子対からなるろうそくを熱源とした非常用発電器やガスコンロ用火災発電器などは生産できるが、車載用や排熱利用発電装置などの数百の素子対からなる熱電発電装置を量産することはできないという問題があった。

【0019】さらに、素子対を一つづつ加工して形状を整えたのち、複数連結して熱電変換モジュールに組み立てるので、コンパクトに組み上げることが難しく、発電電力の割りにサイズが大きな熱電変換モジュールになっ

てしまうという問題があった。

【0020】(2)また上記(2)の従来技術では、製造に際してかなりの高圧を必要とするため、大掛かりな加圧加熱装置が必要である。この従来技術(2)の熱電変換モジュールは、木星探査宇宙船用電源を意図して開発されたもので、少量生産を前提としているのであるが、同様の製造方法で車載用や排熱利用発電装置などの熱電発電装置用モジュールを量産することは困難である。また、熱電半導体の熱電変換効率は熱伝導度の逆数に比例するが、この製造方法では接合形成時に加圧加熱する

ため、熱電半導体の焼結密度や結晶性が向上して、熱伝導度が上昇してしまい、熱電変換効率が低下する場合があるという問題があった。

【0021】(3)さらに上記(3)の従来技術では、車載用やその他排熱利用発電装置などの熱電変換装置用モジュールとして利用できる温度は300～900℃の高温であるので、ビスマス-テルル系や鉛-テルル系の熱電半導体では耐熱性が不十分であるという問題があった。

【0022】(4)さらにまた、上記(4)の従来技術においては、熱電変換効率の指標となる鉄シリサイド系材料の性能指数Z値($=\alpha^2 \sigma / \kappa$, α =ゼーベック係数, σ =電気伝導度, κ =熱コンダクタンス)は一般的にシリコン-ゲルマニウム系材料のZ値より小さいため、同等の発電電力を得るためには、熱電変換モジュール内の素子対数あるいは設置モジュール数をシリコン-ゲルマニウム系材料を使用した場合よりも増加させる必要があるため、熱電変換装置が大型化してしまい、車載用などの熱電変換装置取付けスペースが限定されている場合には、取付けが困難であるという問題があった。

【0023】

【発明の目的】本発明は、上記した従来の問題に鑑みてなされたものであって、上記問題をを解決し、車載用やその他の排熱利用発電装置などの熱電発電装置に適用した熱電変換モジュールを提供し、しかも、このような熱電変換モジュールを大量生産に適した製造工程で製造できるようにすることを目的としている。

【0024】具体的には、高温端接合部の耐熱性、耐熱衝撃性に優れ、熱電変換効率が良い温度範囲で使用でき、接合部での発電損失が少ない熱電変換モジュールを使用目的に適した形状に、そしてまた、高温・高圧反応装置のような大掛かりな装置を必要とせずして、製造できるようにすることを目的としている。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるシリコン-ゲルマニウム系材料の接合方法は、請求項1に記載しているように、シリコン-ゲルマニウム系材料の同種接合あるいはシリコン-ゲルマニウム系材料と金属材料の異種接合に際して、Ag含有率が85重量%以上、場合によってはAg含有率が100重量%の接合材を使用す

るようにしたことを特徴としている。

【0026】そして、本発明に係わるシリコン-ゲルマニウム系材料の接合方法の実施態様においては、請求項2に記載しているように、シリコン-ゲルマニウム系材料の同種接合あるいはシリコン-ゲルマニウム系材料と金属材料の異種接合に際して、Ag含有量が85重量%以上で残部がMn, Cr, V, Tiのうちから選ばれる1種類以上の元素からなる接合材を使用するようになることができる。

【0027】本発明に係わる熱電変換モジュールの製造方法は、請求項3に記載しているように、p型熱電半導体と電極とn型熱電半導体が電気的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールを製造するに際して、シリコン-ゲルマニウムが主成分であるp型熱電半導体および/またはn型熱電半導体と電極の接合に、Agからなる接合材あるいはAg含有量が85重量%以上で残部がMn, Cr, V, Tiのうちから選ばれる1種類以上の元素からなる接合材を使用するようにしたことを特徴としている。

【0028】そして、本発明に係わる熱電変換モジュールの製造方法の実施態様においては、請求項4に記載しているように、p型熱電半導体と電極とn型熱電半導体が電気的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールを製造するに際して、シリコン-ゲルマニウムが主成分であるp型熱電半導体および/またはn型熱電半導体の接合面上に、Agからなる接合材あるいはAg含有量が85重量%以上で残部がMn, Cr, V, Tiのうちから選ばれる1種類以上の元素からなる接合材を設置する工程と、接合材上に電極厚膜を形成する工程を経るようになることができる。

【0029】同じく、本発明に係わる熱電変換モジュールの製造方法は、請求項5に記載しているように、p型熱電半導体とn型熱電半導体が直接電気的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールを製造するに際して、シリコン-ゲルマニウムが主成分であるp型熱電半導体とn型熱電半導体の接合に、Agからなる接合材あるいはAg含有量が85重量%以上で残部がMn, Cr, V, Tiのうちから選ばれる1種類以上の元素からなる接合材を使用するようにしたことを特徴としている。

【0030】本発明に係わる熱電変換モジュールは、請求項6に記載しているように、p型熱電半導体と電極とn型熱電半導体が電気的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールにおいて、シリコン-ゲルマニウムが主成分であるp型熱電半導体と電極の間、および/または電極とシリコン-ゲルマニウムが主成分であるn型熱電半導体の間に、Agからなる接合層あるいはAgとMn, Cr, V, Tiのうちから選ばれる1種類以上の元素を含有する接合層が形成されている構成としたことを特徴としている。

【0031】同じく、本発明に係わる熱電変換モジュール

ルは、請求項 7 に記載しているように、p 型熱電半導体と n 型熱電半導体が直接電氣的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールにおいて、シリコン-ゲルマニウムが主成分である p 型熱電半導体と n 型熱電半導体の間に、Ag からなる接合層あるいは Ag と Mn, Cr, V, Ti のうちから選ばれる 1 種類以上の元素を含有する接合層が形成されている構成としたことを特徴としている。

【0032】

【発明の作用】本発明に係わるシリコン-ゲルマニウム系材料の接合方法および熱電変換モジュールの製造方法ならびに熱電変換モジュールは、上述した構成を有するものであって、熱電変換モジュールの少なくとも高温端は上記した本発明による接合部構成からなるものである。そして、このように、本発明による熱電変換モジュールは接合部の構成に特徴があり、p 型熱電半導体と n 型熱電半導体や電極の形状、配置などに制限されるものではない。

【0033】本発明による熱電変換モジュール内の接合部においては、まず、p 型熱電半導体と n 型熱電半導体あるいは熱電半導体と電極が接合できることが重要である。そのためには、シリコン-ゲルマニウム系材料と接合材との界面において、相互拡散反応が生じる必要がある。そして、熱電変換モジュールの場合は、さらに、接合部の耐熱性が要求される。つまり、熱電変換モジュールの使用時には、この拡散反応が進行しないことが必要で、反応が進行する場合は、発電効率が低下したり、接合部で破壊したりする原因になる。

【0034】また、熱電変換モジュールの接合部は、電氣的および熱的な低接触抵抗性が要求される。車載用やその他の排熱利用発電装置などに使用できる汎用性の高い熱電発電モジュールの場合は、特に、接合部を流れる発電電流が大きい。それゆえ、接合部の電氣的な接触抵抗が高いと発電損失になるばかりでなく、接合部で局所的に発熱して破壊の原因にもなる。また、接合強度と耐熱性に優れた接合界面層を含む接合層が形成できたとしても、電氣的に絶縁性であったり、電氣抵抗が高くなったりする場合は熱電変換装置用の接合部としては使用することができない。そして、熱は高温熱源から高温端接合部を介して熱電半導体に伝達されるので、接合部の熱抵抗が高い場合は、熱電半導体の両端に発生する実質的な温度差が低下し、発電効率が低下するので好ましくない。

【0035】さらに、熱電変換モジュールの接合工程を行うことができる温度は、熱電変換モジュール使用時の高温端温度以上、シリコン-ゲルマニウム系材料の熱電変換特性劣化温度以下でなければならない。ここで、接合工程の温度が低い場合は、熱電変換モジュールの使用温度が低く制限されることになり、熱電変換効率が低下する。また、接合工程の温度が熱電半導体特性の劣化温

度以上であったりシリコン-ゲルマニウム系材料の焼結温度に近い場合は、シリコン-ゲルマニウム系材料が溶融したり、特性が劣化したりして好ましくない。そして、車載用やその他の排熱利用発電装置などの汎用性の高い熱電発電モジュールの場合は、およそ 700 ~ 1200℃ の範囲で接合できる接合方法および接合部構成とすることが好ましい。

【0036】以上の様な要求を満足できる熱電変換モジュールの接合部の構成について鋭意研究をした結果、Ag からなる接合材あるいは Ag と Mn, Cr, V, Ti のうちから選ばれる 1 種類以上の元素からなる接合材を使用する接合方法とするのが良いことを見いだした。

【0037】本発明で使用される接合材は Ag が 85 重量% 以上のものである。さらに好ましくは、Ag が 100 重量% か、85 重量% 以上の Ag と残部が Mn, Cr, V, Ti のうちから選ばれる 1 種類以上の元素からなる接合材である。ここで、Ag 含有量が 85 重量% より少なく、Mn, Cr, V, Ti のうちから選ばれる 1 種類以上の元素からなる残部が 15 重量% よりも多い場合は、シリコン-ゲルマニウム系材料の組成や密度、電極の材質や厚さ、接合条件などにも依存するが、概して、シリコン-ゲルマニウム系材料が接合材と反応しすぎたり、電極板や電極層が剥離したりして接合できなかったり、高抵抗化する不具合が起きたりするため好ましくない。また、本発明で用いる接合材は、Cu を含有しない Cu-free のものであることも特徴のひとつである。

【0038】本発明による接合方法では、上記の接合材を熱電半導体同士あるいは熱電半導体と電極の間に設置し、熱電半導体および電極を所望の配置に組み立てる工程と、ろう付け焼成する工程を経ることによって接合することができる。そして、このときの接合材の設置に際しては、Ag 粉あるいは Ag と Mn, Cr, V, Ti のうちから選ばれる 1 種類以上の元素からなる混合粉や合金粉を有機バインダーと混練したペースト状接合材を塗布する方法や、Ag あるいは 85 重量% 以上の Ag と残部が Mn, Cr, V, Ti のうちから選ばれる 1 種類以上の元素からなる合金のフィルム状あるいはワイヤー状接合材を貼付して設置する方法などを採用することができる。

【0039】また、接合材は、Ag あるいは Ag と Mn, Cr, V, Ti のうちから選ばれる 1 種類以上の元素をスパッタリング法や蒸着法、溶射法、メッキ法などの湿式・乾式の成膜法により形成することができる。

【0040】さらにまた、上記のペースト状接合材の塗布方法やフィルム状あるいはワイヤー状接合材を用いた貼付方法、成膜法などを組み合わせて形成することもできる。

【0041】接合材の設置に際しては、熱電半導体の端面に行うこともできるし、電極の接合面に行うこともで

きる。また、接合した両面に接合材を設置した後、焼成してろう付けすることもできる。さらにまた、接合材の設置工程の前に、接合面の洗浄や酸化膜除去工程や、研磨工程等が入る場合もあり、これらを適宜に組み合わせで採用することができる。

【0042】さらに、本発明による接合方法は、接続したいp型熱電半導体とn型熱電半導体の端面の間が断熱絶縁体で埋められて、端面が平滑になっている場合は、熱電半導体の接合面に上記方法で接合材を形成する工程を経た後、この上に溶射法などの厚膜形成方法で電極層を形成する工程を行うことにより、熱電半導体と電極を電気的に接合することもできる。そしてまた、熱電半導体の接合面に接合材を形成する工程と電極を形成する工程の間に、熱処理工程を入れたり、電極形成面の研磨や粗面化加工工程を入れたりすることもできる。

【0043】本発明による熱電変換モジュールにおける接合層は、シリコン-ゲルマニウム系材料同士やシリコン-ゲルマニウム系材料と金属材料あるいは電極の間に形成される層で、接合材とシリコン-ゲルマニウム系材料との界面反応層および金属材料や電極と接合材の界面反応層を含む。それゆえ、界面反応層の形成状況に応じては、接合層は光学顕微鏡観察によって複数層に観察される。

【0044】接合層の組成は、シリコン-ゲルマニウム系材料や接合材、電極の材質・組成比や接合面粗さ、酸化具合あるいは接合条件などに依存し、組成比の異なる複数領域からなるが、概ね、Agを主成分とし、母材成分であるSiとGeを含有する合金からなるか、あるいはAg, Si, GeとMn, Cr, V, Tiのうちから選ばれる1種類以上の元素を含有する合金からなる。そしてこの接合層は、Cuを含有しないCu-freeであることが特徴のひとつである。

【0045】接合層の最適な厚さは、シリコン-ゲルマニウム系材料の密度や組成、電極の材質や形状、接合方法などに依存するが、1~100 μ mが好ましい。そして、1 μ mより薄い場合は、熱衝撃に弱く、接合層内部あるいはシリコン-ゲルマニウム系材料と接合層の界面反応層近傍で剥離する傾向となるので好ましくない。また、100 μ mより厚い場合は、熱衝撃に対して、シリコン-ゲルマニウム系材料の接合界面部分で剥離しやすくなったり、ろう付け工程時に接合材がはみでて、絶縁されるべき部分が導通してしまったり、接合材の設置が困難になったりするなど、生産性が悪くなる傾向となるので好ましくない。

【0046】本発明で用いる接合層は、シリコン-ゲルマニウム系材料同士やシリコン-ゲルマニウム系材料と金属材料や電極を接合するための層であるが、熱電変換モジュールの接合部においては、熱伝導する機能や電気伝導する機能をも満たす。

【0047】接合材の設置に際しては、熱電素子端面上

だけでなく、電気接続したいp型熱電半導体とn型熱電半導体の間が断熱絶縁体で埋められて端面が平滑になっている場合は、この断熱絶縁体上にも形成される場合がある。そして、電気接続したいp型熱電半導体とn型熱電半導体の間の断熱絶縁体上にも接合材を設置して接合することにより、熱伝導機能や電気伝導機能がより一層向上する長所がある。また、複数の熱電素子対から構成される熱電変換モジュールの端面に接合材をパターニングして設置する場合、設置数を半減することができ、パターニングの要求精度を低くできる特徴がある。

【0048】本発明で用いるシリコン-ゲルマニウム系材料は、シリコンとゲルマニウムを主成分とする焼結体や厚膜からなるものであって、接合できるシリコン-ゲルマニウム系材料の組成比の最適比は、Si_xGeとした場合、x=0.2以上が好ましい。すなわち、x=0.2よりも小さい場合は、接合材とシリコン-ゲルマニウム系材料とが反応し過ぎるため、接合強度が低下したり、良好な接合層を形成できる接合条件の制御精度が厳しくなる傾向となるので、製造歩留まりが悪化して好ましくない。

【0049】そして、熱電半導体用としての最適なシリコンとゲルマニウムの組成比は、熱電変換モジュール全体の構成や設計、発電電圧電流、熱源の形状や温度状況、冷却方法や冷却効率などによって依存するが、自動車用やその他排熱発電に利用するためには、Si_xGeとした場合、x=0.6~5.7が好ましい。そして、x=0.6よりも小さい場合は、熱電半導体の耐久温度が低く、熱電発電装置の使用最高温度が低下したり、熱電発電モジュールを製造するための熱処理工程に使用できる温度範囲が制限される傾向となるため、製造することが難しくなる。他方、x=5.7より大きい場合は、半導体の融点が高くなり、焼結する場合は焼結温度が高くなるなど、製造にコストがかかることとなるので好ましくない。

【0050】また、電気伝導度、熱伝導度、ゼーベック係数を制御する目的や焼結密度などを制御する目的で少量の添加物を混在させることができる。この場合の添加物としては、例えば、B, Al, Ga, In, N, P, As, Sb, Znなどが挙げられる。

【0051】さらにまた、焼結体の焼結に際しては、公知のホットプレス焼結法や放電プラズマ焼結法などを用いることができる。また、厚膜の形成に際しては、蒸着法や溶射法、CVD法などの成膜法を用いることができる。

【0052】本発明で用いるシリコン-ゲルマニウム系材料の密度は、相対密度で70%以上が好ましい。そして、相対密度が70%より低い場合は、接合材とシリコン-ゲルマニウム系材料とが反応し過ぎるため、接合強度が低下したり、良好な接合層を形成できる接合条件の制御精度が厳しくなったりする傾向となるので好ましく

ない。また、熱電半導体用としては、相対密度が70%より低いと熱電半導体の機械的強度が弱いため、熱電素子対の両端に設置されかつ熱電素子対よりも重い吸放熱部材によって発生する不調和振動に対し、熱電半導体部分や接合界面部分が破壊したり、クラックが入ったりするので、熱電変換モジュールの内部抵抗が増加したり、断線したりする可能性があるので、好ましくない。また、70%より低い場合は、熱電半導体の発電効率の指標となる性能指数 $Z (= \alpha^2 \sigma / \kappa)$ において、その構成因子である電気伝導度 σ の低下量が、ゼーベック係数 α と熱伝導度 κ との関係値 α^2 / κ の増加量を大幅に上回るため、結果的に性能指数 Z が著しく低下するので、好ましくない。

【0053】この場合の相対密度は、シリコンとゲルマニウムが同じ組成比である時の理論密度に対する、シリコン-ゲルマニウム系材料の実測した密度の比を示している。密度は、公知のアルキメデス法によって測定することができる。また、厚膜形成法によって形成されたシリコン-ゲルマニウム系材料の場合は、光学顕微鏡写真から空孔率を測定し、公知の経験式に従って、相対密度を算出することもできる。

【0054】電極を介してp型熱電半導体とn型熱電半導体を接合する構成の熱電変換モジュールにおいて、電極はp型熱電半導体とn型熱電半導体を電気的に接続するための部材であり、熱電発電機能を持つ必要はない。そして、電極部分の抵抗は熱電半導体より小さく、好ましくは1桁以上小さいものが良い。また、電極の形状や厚さは、電極材の比抵抗と熱電半導体の比抵抗との比や熱電半導体の形状などに依存して決めることができる。また、電極としては、薄板状電極材や、溶射法などの厚膜形成法で形成した電極層を使用することができる。

【0055】本発明で用いる電極は、電気的に接続する機能の他に、形状を大きくするなどして、接合部と高温熱源や冷却媒体との熱交換を積極的に行える機能を具備することもできる。そして、電極としては、例えば、Mo、W、Nb、Taなどの高融点金属、ヘビードープしたSiやSi共晶合金などを挙げることができる。

【0056】

【発明の効果】本発明によるシリコン-ゲルマニウム系材料の接合方法では、請求項1に記載しているように、シリコン-ゲルマニウム系材料の同種接合あるいはシリコン-ゲルマニウム系材料と金属材料の異種接合に際して、Ag含有率が85重量%以上の接合材を使用するようにしたから、シリコン-ゲルマニウム系材料の同種接合あるいはシリコン-ゲルマニウム系材料と金属材料の異種接合を高い接合強度で行うことが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0057】そして、請求項2に記載しているように、シリコン-ゲルマニウム系材料の同種接合あるいはシリコン-ゲルマニウム系材料と金属材料の異種接合に際し

て、Ag含有量が85重量%以上で残部がMn、Cr、V、Tiのうちから選ばれる1種類以上の元素からなる接合材を使用するようになることによっても、必ずしも全量がAgのみからなる接合材を使用しなくとも、シリコン-ゲルマニウム系材料の同種接合あるいはシリコン-ゲルマニウム系材料と金属材料の異種接合を高い接合強度で行うことが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0058】本発明による熱電変換モジュールの製造方法では、請求項3に記載しているように、p型熱電半導体と電極とn型熱電半導体が電気的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールを製造するに際して、シリコン-ゲルマニウムが主成分であるp型熱電半導体および／またはn型熱電半導体と電極の接合に、Agからなる接合材あるいはAg含有量が85重量%以上で残部がMn、Cr、V、Tiのうちから選ばれる1種類以上の元素からなる接合材を使用するようにしたから、耐熱性および耐熱衝撃性に優れ、熱電変換効率が良い温度範囲、とくに高温端がより高温になる条件で使用することができ、接合部での発電損失が少ない熱電変換モジュールを製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0059】同じく、本発明による熱電変換モジュールの製造方法では、請求項4に記載しているように、p型熱電半導体と電極とn型熱電半導体が電気的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールを製造するに際して、シリコン-ゲルマニウムが主成分であるp型熱電半導体および／またはn型熱電半導体の接合面上に、Agからなる接合材あるいはAg含有量が85重量%以上で残部がMn、Cr、V、Tiのうちから選ばれる1種類以上の元素からなる接合材を設置する工程と、接合材上に電極厚膜を形成する工程を経るようにしたから、高温・高圧装置のような特殊で大がかりな装置を使用することなく、大量生産に適した生産性が良好な製造方法によって、耐熱性および耐熱衝撃性に優れた熱電変換モジュールを製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0060】同じく、本発明による熱電変換モジュールの製造方法では、請求項5に記載しているように、p型熱電半導体とn型熱電半導体が直接電気的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールを製造するに際して、シリコン-ゲルマニウムが主成分であるp型熱電半導体とn型熱電半導体の接合に、Agからなる接合材あるいはAg含有量が85重量%以上で残部がMn、Cr、V、Tiのうちから選ばれる1種類以上の元素からなる接合材を使用するようにしたから、耐熱性および耐熱衝撃性に優れ、熱電変換効率が良い温度範囲、とくに高温端がより高温になる条件で使用することができ、接合部での発電損失が少ない熱電変換モジュールを製造することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされ

る。

【0061】本発明による熱電変換モジュールでは、請求項6に記載しているように、p型熱電半導体と電極とn型熱電半導体が電氣的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールにおいて、シリコン-ゲルマニウムが主成分であるp型熱電半導体と電極の間、および/または電極とシリコン-ゲルマニウムが主成分であるn型熱電半導体の間に、Agからなる接合層あるいはAgとMn, Cr, V, Tiのうちから選ばれる1種類以上の元素を含有する接合層が形成されている構成としたから、熱電変換モジュールの耐熱性および耐熱衝撃性をより一層向上させたものとするのが可能であり、高温端がより一層高温となる条件下でも使用することができると共に、自動車排気熱やその他の燃焼排熱などの熱源にゆらぎがある場合の熱電変換装置用としても使用することができる熱電変換モジュールを提供することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0062】同じく、本発明による熱電変換モジュールによれば、請求項7に記載しているように、p型熱電半導体とn型熱電半導体が直接電氣的に接合された接合部をもつ熱電変換モジュールにおいて、シリコン-ゲルマニウムが主成分であるp型熱電半導体とn型熱電半導体の間に、Agからなる接合層あるいはAgとMn, Cr, V, Tiのうちから選ばれる1種類以上の元素を含有する接合層が形成されている構成としたから、熱電変換モジュールの耐熱性および耐熱衝撃性をより一層向上させたものとするのが可能であり、高温端がより一層高温となる条件下でも使用することができると共に、自動車排気熱やその他の燃焼排熱などの熱源にゆらぎがある場合の熱電変換装置用としても使用することができる熱電変換モジュールを提供することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0063】

【実施例】以下、本発明の実施例について比較例と共に詳細に説明するが、本発明はこのような実施例にのみ限定されないことはいうまでもない。

【0064】(実施例1) 相対密度96%のSi₄Geシリコン-ゲルマニウム系材料よりなる熱電半導体をホットプレス焼結により製作し、端面3×4mm²、長さ20mmの熱電半導体に切断した。次いで、この熱電半導体の接合端面にAg-V(6重量%)の混合粉末を有機バインダーで混練したペースト状接合材を塗布したのち、2つの熱電半導体の接合端面同士を接触させて保持し、焼成してろう付けした。このときのろう付け条件は、Arフロー中、温度1040℃、時間2min、荷重0.5g/mm²で行った。

【0065】続いて、ろう付け接合した棒状熱電素子対において、3点曲げ強度測定法により接合強度を測定し

た。その結果、同じ条件で棒状熱電素子対を10個作製した際の接合強度の平均値は112MPaであった。そして、破断箇所はSi₄Ge焼結体の部分であり、熱電半導体それ自体の破壊強度よりも、接合層の接合強度の方が大きかった。また、接合層の厚さは50μmであった。

【0066】このように、本発明で特定した接合材を用いることによって、シリコン-ゲルマニウム系材料の焼結体同士を高強度で接合することができた。

【0067】(実施例2, 比較例2) この実施例2および比較例2では、図1に示す熱電変換モジュール1を製造した場合を例にとり示す。

【0068】それぞれPあるいはBを添加したSi₂Ge(98重量%) - GaP(2重量%)粉末を焼結することによって、n型熱電半導体とp型熱電半導体を作製したのち、それぞれ端面3×9mm²、高さ10mmに切断してn型熱電半導体(素子)2とp型熱電半導体(素子)3を得た。

【0069】次いで、表1に示す組成の接合材4, 5を用い、それぞれ熱電半導体2, 3とMo製板状電極6, 7との間に接合材4, 5を設置して、図1に示すモジュール形状に組立てて、ろう付け焼成した。焼成温度は、表1中、実施例および比較例2-1については1030℃で、比較例2-2については850℃で、比較例2-3については700℃で行った。そして、両板状電極6, 7の反対面側にそれぞれAlNからなる高温端基板8と低温端基板9を貼付し、低温端側の両端の電極7に発電出力取り出し用のリード線10をハンダ付けした。ここで製造した熱電変換モジュール1は、p型およびn型の熱電半導体2, 3である素子対2対が電氣的には直列に接続され、熱的には並列に接続された構成をもつものである。

【0070】このようにして製造した熱電変換モジュール1を水冷ブロック上にグリースで固定し、上端にブロックヒーターを押しつけて設置した状態として、モジュール両端の温度差600℃、高温端温度630℃の条件での発電出力と内部抵抗を測定した。そして、高温端温度630℃に50時間保持して耐熱テストを行った後、発電出力と内部抵抗を測定した。引き続き、高温端温度630℃から200℃の間を100℃/minの昇降温速度で、冷却・昇温を5回繰り返し、熱衝撃テストを行った後、発電出力と内部抵抗を再度測定した。耐熱テスト後の内部抵抗と発電出力を表1に示す。また、別途測定した熱電半導体の素子自体の抵抗は0.09Ω、発電出力は0.42Wであった。

【0071】

【表1】

10

20

30

40

区分	接合材 (組成比重量%)	接合材形状	設置方法	耐熱テスト後 内部抵抗 (Ω)	耐熱テスト後 発電出力 (W)	耐熱衝撃性 テスト
実施例 2-1	Ag (100)	ペースト状	塗布	0.09	0.42	○
実施例 2-2	Ag-Mn (85-15)	フィルム状	貼付	0.09	0.43	○
実施例 2-3	Ag-Cr (95-5)	混合粉ペースト状	塗布	0.09	0.43	○
実施例 2-4	Ag-Ti (90-10)	Ag/Ti/Ag 3 層膜	蒸着法	0.09	0.41	○
実施例 2-5	Ag-Ti-Cr (87-3-10)	Ti/Ag 2 層膜 + Ag-Cr ペースト	蒸着法 + 塗布	0.09	0.42	○
比較例 2-1	Ag-Mn (80-20)	ペースト状	塗布	0.09	0.42	× (断線)
比較例 2-2	Ag-Cu-Ti (63-35.25-1.75)	ペースト状	塗布	× (断線)	× (断線)	—
比較例 2-3	Ag-Cu-Sn (40-30-25)	フィルム状	貼付	× (断線)	× (断線)	—

【0072】表1に示した結果より明らかであるように、本発明の実施例ではいずれも接合部での熱的、電氣的接触抵抗および発電出力の損失は認められないことが確認された。また、耐熱テスト後、発電出力の低下あるいは内部抵抗の増加は認められないことから、600℃に対して優れた耐熱性があることも確認された。さらに、熱衝撃テスト後においても、発電出力の低下あるいは内部抵抗の増加は認められず、耐熱衝撃性にも優れていることが確認された。

【0073】これに対して、比較例2-1では、耐熱テスト後の劣化は認められなかったが、熱衝撃テスト後に断線した。また、比較例2-2では、高温端温度が630℃に達した直後は導通があったが、50時間保持後は断線しており、耐熱性に問題があった。また、比較例2-3では、ろう付工程直後接合できなかった。また、このろう材はろう材の融点が660℃と低いため、熱電変換モジュールの使用温度を制限する問題もあった。

【0074】このように、本発明で特定する接合材を使用して、シリコン-ゲルマニウム系材料からなる熱電半導体と板状金属電極を接合することにより、接合強度、熱伝導性、電気伝導性に優れ、かつまた、耐熱性、耐熱衝撃性に優れた熱電変換モジュールの接合部を形成することができる。そしてこれにより、接合部での発電損失の少ない良好な熱電変換モジュールを製造することができる。また、熱電半導体の劣化温度以下でモジュールの使用温度を制限しない温度条件で、特殊な高温高圧装置などを使用することなく熱電変換モジュールを製造することができる。これによって、汎用性の熱電変換モジュール

を大量生産することが可能になるという著大なる効果がもたらされる。

【0075】(実施例3) 図2に本実施例の熱電変換モジュール21の断面からみた製造工程の概略図を(a)～(d)に分けて示し、図3には本実施例の熱電変換モジュールの全体構成の概略図を示す。

【0076】実施例2と同様にしてSi₂Ge焼結体を得たのち、端面3.5×3.5mm²、長さ10mmに切断することによって、n型熱電半導体22とp型熱電半導体23を作製した。

【0077】続いて、図2(a)に示すように、p型とn型の熱電半導体22、23を交互に2対づつ合計8対を配置し、半導体と半導体の間には断熱絶縁体31で埋め込まれたモジュールコア32を形成し、両端を研磨した。

【0078】次に、図2(b)に示すように、熱電半導体22、23の両端面に、全8対が電氣的に直列に接続されるパターンで、Agからなる接合材24、25を減圧プラズマ溶射法を用いて厚さ60μmに成膜した。そして、これをArフロー中、温度1020℃、時間5分間の熱処理を行った。次いで、この接合材24、25の上に電極26、27としてMoを大気溶射法を用いて厚さ300μmに成膜し、モジュールコア32の両端に接合材24、25と電極26、27を設置・接合した。

【0079】続いて、図2(c)に示すように、低温端側のMo溶射電極27上の2箇所、発電出力取り出し用のリード電極30をハンダ付けした。

【0080】さらに、図2(d)に示すように、Mo電

極 26, 27 上には AlN からなる高温端基板 28 と低温端基板 29 をセラミックスボンド 33 で貼着して、図 3 に分解図として示す熱電変換モジュール 21 を製造した。

【0081】このようにして製造した熱電変換モジュール 21 の接合部分を断面観察すると、接合層の厚さは 5 μm であった。また、製造した熱電変換モジュール 21 について、実施例 2 と同様に冷却用ブロックと加熱用ヒーターの間に設置して、高温端温度 630℃、両端温度差 600℃に保持し、発電出力と内部抵抗を測定した。この結果、発電出力は 0.6W、内部抵抗は 0.6 Ω であった。そして、高温端温度 630℃に 50 時間保持して耐熱テストを行った後、発電出力と内部抵抗を測定したところ、発電出力の低下あるいは内部抵抗の増加は認められなかった。引き続き、高温端温度 630℃から 200℃の間を 100℃/min の昇降温速度で、冷却・昇温を 5 回繰り返し、熱衝撃テストを行った後、発電出力と内部抵抗を再度測定した。この結果、発電出力の低下あるいは内部抵抗の増加は認められなかった。

【0082】このように本発明による接合方法および接合部構成とすることにより、接合強度、熱伝導性、電気伝導性に優れ、かつまた、耐熱性、耐熱衝撃性に優れた接合部をもつ熱電変換モジュールを溶射法を用いた大量生産に適した製造工程によって製造することができる。さらに、本実施例では、電極形成工程後、絶縁基板を貼着したが、電極層の上に引き続き溶射法によって絶縁薄膜を形成する工程をとることもでき、製造工程をさらに簡略化することが可能になるという著大なる効果がもたらされる。

【0083】（実施例 4）それぞれ B あるいは P をドープした Si₃Ge 焼結体をホットプレス焼結により成形することによって、p 型熱電半導体素材と n 型熱電半導体素材を得た。次いで、これを厚さ 8mm の平板状に加工し、平板面を研磨、脱脂洗浄、酸洗浄した後、銀めっきを施した。そして、ホウフッ化浴を用い、室温で、電流密度 5 A/dm²、電圧 6 V の条件で、厚さ 2 μm の銀めっき層を形成した。

【0084】次に、この焼結体平板から、両端面に接合材が設置されている方向に、端面 3.5 × 3.5 m²、高さ 8mm となるように切断し、両端に Ag めっき層からなる接合材が形成された熱電半導体素子を作製した。

【0085】次いで、コーゼライト製のハニカム材の貫通穴に、p 型および n 型の熱電半導体素子を 8 対挿入し、Ag めっきした端面上に Ag ペースト (Ag 100 重量%) を用いて、Mo 電極板を全素子が電氣的に直列に接続するパターンとなるように貼付した。そして、200g の荷重をかけ、Ar フロー中、温度 1040℃、時間 2min の条件で焼成した。

【0086】ここで製造した熱電変換モジュールについて、実施例 3 と同様にして、発電出力と内部抵抗を測定した。また、耐熱性テストと耐熱衝撃性テストを行った。この結果、耐熱性テスト後においても、また、その後の耐熱衝撃性テスト後においても、発電出力の低下あるいは内部抵抗の増加は認められなかった。そして、製造した熱電変換モジュールの接合部を断面観察したところ、接合層の厚さは 20 μm であった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例 2 で製造した熱電変換モジュールの概略構成を示す斜面説明図である。

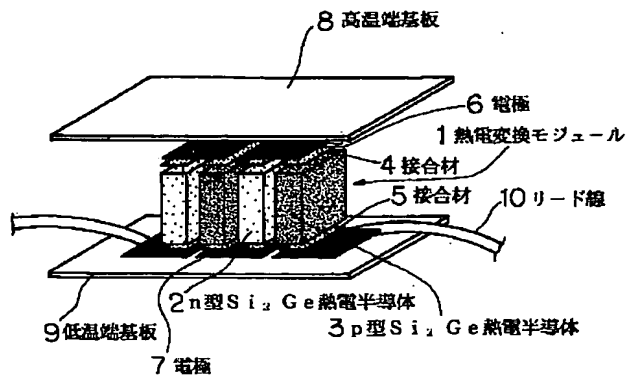
【図 2】本発明の実施例 3 で製造した熱電変換モジュールの断面からみた製造工程を (a) ~ (d) に分けて順次示す説明図である。

【図 3】本発明の実施例 3 で製造した熱電変換モジュールの概略構成を示す分解斜面説明図である。

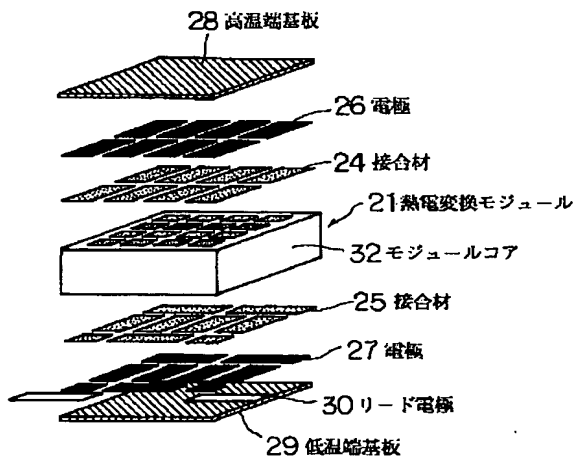
【符号の説明】

- 1, 21 熱電変換モジュール
- 2, 22 n 型 Si₃Ge 熱電半導体
- 3, 23 p 型 Si₃Ge 熱電半導体
- 4, 5, 24, 25 接合材
- 6, 7, 26, 27 電極
- 8, 28 高温端基板
- 9, 29 低温端基板

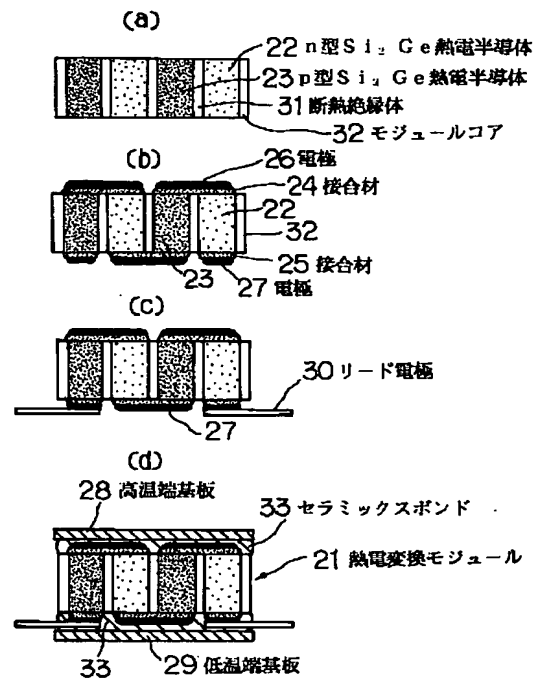
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 櫛 引 圭 子
 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産
 自動車株式会社内
 (72) 発明者 篠 原 和 彦
 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産
 自動車株式会社内

(72) 発明者 小 林 正 和
 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産
 自動車株式会社内
 (72) 発明者 古 谷 健 司
 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産
 自動車株式会社内